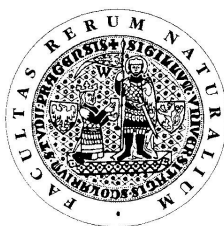


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Dmytro Bavor

Zkoumání elektrochemických vlastností elektrody
z uhlíkového kompozitního prutu

Investigation of electrochemical properties
of carbon fiber rod electrode

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Hana Dejmková

Praha 2011

Tato bakalářská práce byla finančně podporovaná Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt LC 06035, MSM 0021620857, RP 14/63 a KONTAK(AMVIS) projekt ME10004 (NEMVAD)), projektem SVV2011-263204 a Technologickou agenturou České republiky (projekt TA01020565).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 30. srpna 2011.

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Mgr. Haně Dejmkové za trpělivost, ochotu, cenné rady a odborné vedení během vypracování mé bakalářské práce. Poděkování patří také Prof. RNDr. Jiřímu Zimovi, CSc. a dalším členům Katedry analytické chemie za pomoc, kterou mi při práci poskytli.

Předmětová hesla: analytická chemie,
elektroanalytická chemie
uhlíkové kompozitní elektrody
voltametrie
pesticidy

Klíčová slova: dichloran (2,6-dichloro-4-nitroanilin)
DC voltametrie
DP voltametrie
uhlíková kompozitní elektroda

Key Words plus: chemical analysis
electroanalytical chemistry
carbon composite electrodes
voltammetry
pesticides

Key Words: dicloran (2,6-dichloro-4-nitroanilin)
differential cyclic voltammetry
differential pulse voltammetry
carbon composite electrode

Abstrakt

V této bakalářské práci byly zkoumány vlastnosti elektrody z kompozitu z uhlíkových vláken (CFRE). Byla proměřena šířka potenciálového okna na základních elektrolytech (NaOH, KCl, HClO₄) a ověřen charakter elektrodové reakce, vliv velikosti a vliv úpravy povrchu elektrody na výsledky měření na modelovém redoxním systému ferrokyanidu/ferrokyanid metodou cyklická voltametrie (CV). Možnost využití CFRE byla ověřena na příkladu stanovení pesticidu 2,6-dichloro-4-nitroanilinu (dichloran) metodami DC voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV). Dichloran poskytuje v prostředí BR pufr – methanol (9:1) jednu nebo dvě vlny či píky, jejichž poloha a výška závisí na pH; jako optimální hodnota pro další měření bylo zvoleno pH = 10. Ve zvoleném optimálním prostředí byla ověřena opakovatelnost měření v oxidační a redukční oblasti.

Abstract

Properties of carbon fiber rod electrode (CFRE) were studied in this bachelor thesis. The potential window width in various basic electrolytes such as NaOH, KCl, and HClO₄ was measured. Cyclic voltammetry (CV) was employed to investigate the course of the electrode reaction as well as the influence of the size and modification of the electrode surface on the results of the measurement of a model redox system ferrocyanide/ferricyanide. The CFRE applicability was verified by the determination of pesticide 2,6-dichloro-4-nitroaniline (dichloran) using DC voltammetry (DCV) and differential pulse voltammetry (DPV). In the presence of BR buffer-methanol (9:1), dichloran provides one or two redox waves, whose position and height depend on the pH. pH 10 was selected as optimum for all further measurements. Hence, the reproducibility dependency was found in this medium.

OBSAH

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
1 Úvod.....	10
1.1 Cíl práce.....	10
1.2 Teoretická část.....	11
1.2.1 Uhlíkové elektrody.....	11
1.2.2 Výroba a použití vláknových kompozitních materiálů.....	14
1.3 Studovaná látka.....	15
2. Experimentální část.....	19
2.1 Reagencie.....	19
2.1.1 Stanovovaná látka.....	19
2.1.2 Další použité reagencie.....	19
2.2 Aparatura.....	20
2.2.1 Elektrochemické metody.....	20
2.2.2 Měření pH.....	20
2.3 Pracovní postup.....	21
3. Voltametrické studie na CFRE.....	22
3.1 Vlastnosti CFRE.....	22
3.1.1 Šířka potenciálového okna.....	22
3.1.2 Vliv velikosti elektrody na přesnost měření.....	23
3.1.3 Vliv povrchu elektrody na přesnost měření.....	24
3.1.4 Kvalita signálu elektrody.....	25

3.2 Vliv pH na voltametrické stanovení dichloranu.....	27
3.2.1 DC voltametrie dichloranu.....	27
3.2.2 DP voltametrie dichloranu.....	30
3.3 Opakovatelnost měření.....	33
4. Závěr.....	35
5. Literatura.....	36

Seznam použitých zkratek a symbolů

Ag/AgCl	argentchloridová elektroda s roztokem KCl ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
AMD	ampérometrický detektor
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
c	molární koncentrace
C.A.S.	Chemical Abstracts Service
CFRE	kompozitní elektroda z uhlíkových vláken
DCV	voltametrie s lineárně proměnným proudem
DPV	diferenční pulsní voltametrie
E	potenciál
E_v	potenciál vlny
E_p	potenciál píku
ECD	detektor elektronového záchytu
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
GC	plynová chromatografie
GCE	elktroda ze skelného uhlíku (glassy carbon electrode)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
I	elektrický proud
I_v	výška vlny
I_p	výška píku
IT	iontová past
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
M_r	relativní molekulová hmotnost
MS	hmotnostní spektrometrie
obr.	obrázek
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů

SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SPE	extrakce na tuhé fázi
SPME	mikroextrakce na tuhé fázi
tab.	tabulka
v	rychlost polarizace
ZE	základní elektrolyt

1. Úvod

1.1 Cíl práce

Předkládaná bakalářská práce byla vypracována na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a je věnována studiu elektrochemických vlastností elektrody z uhlíkového kompozitního prutu.

Cílem této bakalářské práce je studium základních elektrochemických vlastností elektrody, jako je šířka potenciálového okna, reverzibilita elektrodové reakce a opakovatelnost měření, a ověření použitelnosti této elektrody pro stanovení 2,6-dichlor-4-nitroanilinu na uhlíkovém kompozitním prutu metodami voltametrie s lineárně proměnným proudem (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV).

1.2 Teoretická část

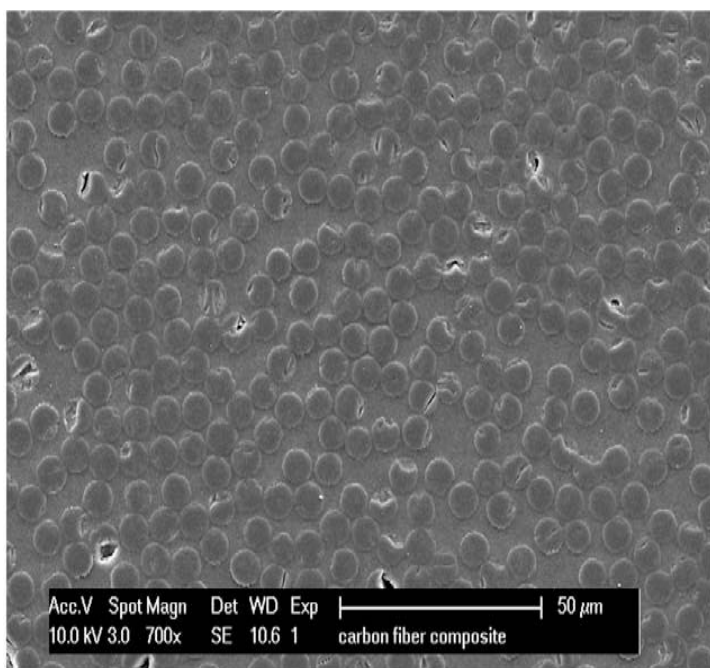
1.2.1 Uhlíkové elektrody

Tuhé kompozitní uhlíkové elektrody jsou elektrody, které se skládají z vodivého materiálu (nejčastěji různých druhů uhlíku) a tuhého pojiva, které jsou vytvrzeny do různých tvarů a velikostí. Jako výchozí suroviny pro výrobu těchto elektrod se používá uhlíková pěna, uhlíkové nanotrubice, částice grafitu, skelný uhlík, uhlíková pasta, uhlíkové vlákno, uhlíkové filmy nebo jiné podobné uhlíkové materiály společně s tuhým polymerním materiálem (polyetylen, PVC, teflon, vinylacetát, polyester aj.)^{1,2}.

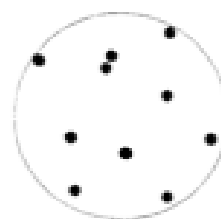
Pořizovací cena uhlíkových elektrod je nízká, proto se běžně používají v obchodním měřítku, především v elektroanalýze. Jsou málo náchylné k oxidaci povrchu³, jsou chemicky netečné¹, stabilní⁴ a vykazují dlouhou životnost⁵. Elektrody je možné používat ve velmi pozitivních potenciálových oblastech a lze měřit i v organických rozpouštědlech^{4,5}. Značné výhody těchto elektrod kompenzují i jejich nevýhody, mezi které patří především problémy způsobené časovými změnami kvality jejich povrchu. Elektrody se mohou v průběhu měření pokrývat různými naadsorbovanými látkami z analyzovaného roztoku³ (během polarizace elektrody v oblasti pozitivních potenciálů dochází k tvorbě povrchových oxidů a k adsorpci kyslíku⁴, u negativních potenciálů se může adsorbovat vodík⁴), tím se blokuje aktivní povrch elektrody, což má za následek hůře reprodukovatelné výsledky. K zajištění lepší reprodukovatelnosti je nutno před měřením elektrodu vhodně ošetřit. Univerzální postup čištění neexistuje, ale čistící postup je zpravidla kombinací několika kroků. Tyto kroky zahrnují mechanické broušení a leštění povrchu do zrcadlového lesku různými brusnými pastami³; chemické čištění pomocí kyselin (chromsírové, dusičné)³ a elektrochemické čištění cyklickou polarizací elektrody v určitém potenciálovém rozsahu³.

Nejběžněji používanou uhlíkovou elektrodou je elektroda ze skelného uhlíku (GCE). Tato elektroda se připravuje karbonizací v inertní atmosféře z polymerních fenol-formaldehydových pryskyřic a liší od heterogenní uhlíkové kompozitní elektrody svou homogeností a strukturou⁶. Elektroda ze skelného uhlíku se ve srovnání s ostatními uhlíkovými elektrodami vyznačuje nižším zbytkovým proudem^{3,7}. Ačkoliv heterogenní uhlíkové elektrody mají dobrou vodivost i při malém množství částic vodivého materiálu v kompozitu² (absolutní velikosti šumu a proudu pozadí bývají podobné jako u GCE), tak GCE má poměr signál/šum lepší². Přesto snazší výrobní proces a nižší cena kompozitních elektrod kompenzuje jejich horší elektrochemické vlastnosti. V elektrochemii mají speciální uhlíkové kompozitní materiály široké využití, vzhledem k jejich flexibilnímu tvaru, pro snímání a detekci. Pevné uhlíkové kompozitní elektrody mohou být používány v organické analýze^{2,8,9,10}, voltametrické^{11,12,13}, chronopotenciometrii (potenciometrická stripping analýza, PSA)¹⁴. Měření mohou být prováděna ve vodných i nevodných prostředích¹⁵.

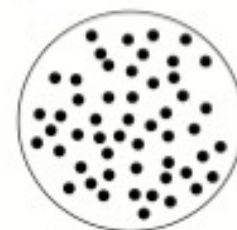
Tuhá kompozitní elektroda, u které byly zkoumány základní elektrochemické vlastnosti v předložené práci, je elektroda, která je složena pouze z uhlíkových vláken (kontinuální, jednosměrná)¹⁶ a nevodivého pojiva (epoxidové estery)¹⁶ (podrobnější popis výroby je popsán v kapitole 1.2.3). Existují i jiné tuhé uhlíkové kompozitní elektrody, které jsou složeny z uhlíkových vláken (krátké nebo kontinuální, jednosměrné nebo vícesměrové)¹⁶ a pojiv (kopolymer vinylferrocen¹⁸, vinylpyridin¹⁸ epoxidové^{18,19}, vinylové estery¹⁷ nebo polystyren^{17,18}). Rozdíly mezi těmito elektrodami jsou v jejich složení. Liší se především velikostí elektrody a poměrem uhlík/pojivo, ze kterého můžeme předpokládat i různé elektrochemické vlastnosti. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) průřezu uhlíkového kompozitního materiálu, ze kterého je vyrobená elektroda použitá v této práci, je uvedena na obr. 1(b). Jiný druh elektrody, který je vyroben obdobným způsobem, ale s jiným poměrem uhlík/pojivo je uveden na obr. 1(a) a (c).



(b)



(a)



(c)

Obr. 1 (a) Průřez uhlíkové elektrody. Černé disky představují uhlíková vlákna, bílá plocha představuje kopolymer vinylferrocen nebo vinylpyridin společně s zesíťovaným polystyrenem¹⁸; (b) SEM snímek karbonového kompozitního prutu; průřez¹⁶; (c) Průřez uhlíkové elektrody. Černé disky představují uhlíková vlákna, bílá plocha představuje epoxidovou pryskyřici¹⁹;

1.2.2 Výroba a použití vláknových kompozitních materiálů

Elektroda použitá v této práci je zástupcem kompozitního materiálu, který není primárně určen k elektrochemickým měřením, ale ke konstrukčním účelům. Pro své mechanické vlastnosti se kompozity na bázi uhlíkových vláken používají při výrobě některých částí letadel, závodních automobilů jako jsou Formule 1, sportovního vybavení, jako jsou závodní kola, listů větrných generátorů, a dalších součástí²⁰. Krátkovláknové karbonové kompozity se používají především pro injektované výlisky nebo pro extrudované plastové výrobky²⁰. Dlouhovláknové karbonové kompozity se používají u velkých konstrukcích, jako jsou lodě, tlakové nádoby, křídla větrných turbín nebo jako konstrukční profily²⁰.

Uhlíkové kompozity z jednosměrných uhlíkových vláken mají konstantní průřez a jsou obvykle vyráběny pomocí pultruzního procesu²¹.

Pultruze je kontinuální, automatizovaná metoda uzavřeného tváření. Tato metoda je efektivní pro větší objemy výroby produktů konstantního průřezu. Pultrudované profily standardních i zakázkových tvarů (tyče, pruty, nosníky, hrany, trubky a žlaby) již pronikly prakticky na všechny trhy^{20,21} a jedná se proto o materiály levné a snadno komerčně dostupné.

Výrobní proces začíná výztuží. Vláknová výztuhy jsou vedena z cívečnic do lázně, kde dochází k impregnaci pryskyřicí. Přebytečná pryskyřice je odstraněna ještě před vstupem do formy. Ve vyhřívané ocelové formě je laminát vytvrzen a v okamžiku, kdy profil opouští formu je plně tvarovaný a vytvrzený. K řezání profilu na potřebnou délku se používají řezačky s diamantovým zakončením²⁰.

Jako alternativa pro impregnaci v otevřené lázni bylo vyvinuto zařízení pro vstřikování pryskyřice přímo do ústí formy. Tímto zařízením jsou eliminovány emise z otevřené lázně a také usnadňuje čistící proces²⁰.

1.3 Studovaná látka

Dichloran

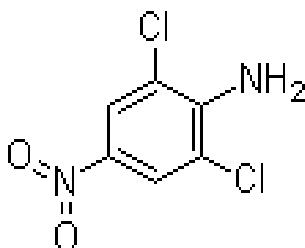
C. A. S. Name: 2,6-Dichloro-4-nitroaniline

C. A. S. Registry Number: 99-30-9

EINECS Number: 202-746-4

Sumární vzorec: $C_6H_4Cl_2N_2O_2$

Strukturní vzorec:



M_r : 207.01

Bod tání 187 – 192 °C.

Další názvy: AI3-08870, AI-50 Allisan, Botran, CDNA, Curital, Ditranyl, Dicloran, Ditranyl, Fungiclor, Grimacit, Marisan.

Fyzikální a chemické vlastnosti

2,6-Dichloro-4-nitroanilin (dichloran) je žlutě zbarvená krystalická látka ve tvaru jehliček²² a bez zápachu²³. Je málo rozpustná ve vodě (6,3 mg·l⁻¹, tj. 3,04·10⁻⁵ mol·l⁻¹ (Cit. 24)) a v benzenu²⁵ a dobře rozpustná v methanolu²². Nevyskytuje se v přírodě, je syntetizována chlorací 4-nitroanilinu. Příprava spočívá v reakci 4-nitroanilinu s chlorovaným odbarvovacím roztokem ve vodě obsahujícím 3 – 6 mol·l⁻¹ HCl nebo HNO₃ se stabilním dispergovadlem postupně při teplotách 5 – 70 °C a optimálním pH 9,0 (Cit. 22).

Průmyslově je 2,6-dichloro-4-nitroaniline vyráběný jako zemědělský fungicid (pesticid používaný k hubení hub). Používá se jako kontaktní fungicid k ochraně plodů třešní, nektarinek, broskví a jabloní, na některé druhy zeleniny (hlávkový salát, cibule, česnek, fazole a skleníková rajčata), dále pro ošetření osiva a půdy. Je široce používán pro posklizňové ošetření kořenů sladkých brambor proti plísním rodu *Rhizopus*²⁷. Dichloran je také používán na řadu rostlinných plodin k ochraně listů proti plísni *Botrytis* a *Sclerotinia*^{27,28}. Jeho fungicidní aktivita vyplývá z redukce růstu rychlosti hub nebo zásahu do procesu sporulace omezením tvorby spór²⁹.

Možné účinky na zdraví.

Toxicita této látky pro člověka je málo prostudována. Je známo, že má nízkou akutní toxicitu a patří mezi látky se středně velkým kumulačním účinkem³⁰. Nejpravděpodobnější je inhalační a dermální kontaminace látkou při aplikaci postřiků. Při požití či nadýchání způsobuje podráždění zažívacích nebo dýchacích cest doprovázených nevolností, zvracením a průjmem. Při absorpci do těla vede k tvorbě methemoglobinu, který v dostatečné koncentraci způsobuje cyanózu (namodralé zbarvení kůže v důsledku nedostatečné okysličené krve), křeče a smrt. Účinky mohou být zpožděny o 2 – 4 hodiny³¹. Opakovaný akutní kontakt s látkou může vyvolat přecitlivělost, astma či chronickou bronchitidu²⁸. Při dlouhodobém působení této látky na organismus dochází ke změně aktivity řady krevních enzymů³⁰. Jsou také potvrzeny jeho mutagenní účinky²⁸.

Ve stomatologii je zkoumán vliv dichloranového gelu v kombinaci s antibiotiky na chronický průběh hojně rozšířené paradontózy u lidí³².

Možnosti stanovení dichloranu.

Dichloran byl již stanovován různými metodami a v různých matricích. V Tab. 1 je výběr metod používaných ke stanovení dichloranu ve vodě.

Tab. 1 Vybrané práce zabývající se stanovením dichloranu ve vodě.

Matrice vzorku	Metoda + detektor	Mez detekce ($\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)	citace
Voda	SPE-GC-MS-MS	9	[33]
Pitná voda	SPE-GC-MS	10	[34]
Půdní voda	SPE-GC-IT-MS	30	[35]
Minerální voda	HPLC-UV/AMD	1000	[36]
Přírodní voda	SPME-GC-ECD	10	[37]
	SPME-GC-MS	20	
Mokřadová voda	SPE-GC-MS-MS	10	[38]

Dichloran byl stanovován rovněž i jiných matricích především v ovoci²⁴ a zelenině²⁴, tělních tekutinách³⁹, barvivech³⁹, půdě⁴⁰ apod.

Dichloran byl spolu s dalšími pesticidy stanoven v ovoci a zelenině pomocí kapalinové chromatografie s UV detekcí či hmotnostní spektrometrií. Limity kvantifikace pro dichloran v pomeranči byly $0,01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro hmotnostní spektrometrii a $0,5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro UV detekci. Výťažnosti na kvantifikační hladině se pro jednotlivé druhy ovoce a zeleniny lišily a nabývaly hodnot v rozpětí od 40 do 85 %^(Cit. 24).

Skvrny dichloranu na tenkovrstevné destičce lze rovněž detegovat kolorimetricky. Takto lze stanovit množství dichloranu v rozmezí $0 - 20\mu\text{g}$ ^(Cit. 40).

Pro stanovení dichloranu při výrobě a jeho odlišení od méně chlorovaných produktů byla vyvinutá metoda využívající plynovou chromatografii s tepelně vodivostním detektorem⁴¹.

Mezi elektroanalytické metody stanovení dichloranu patří voltametrické (polarografické) a amperometrické metody.

Polarografickému stanovení dichloranu na rtuťové kapkové elektrodě v ovoci se věnovali Vogel a Deshusses. Dichloran z ovoce extrahovali za použití acetonitrilu, následné reextrakce toluenem a vyextrahování do $2,5\text{ ml } 1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného.

K vlastnímu polarografickému stanovení jej naředili třikrát destilovanou vodou. Polarografické stanovení prováděli v oblasti potenciálů od $-0,3$ V do $-0,8$ V. Půlvolný potenciál dichloranu v roztoku $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného byl $-0,55$ V. Přesnost této metody pro dichloran je $\pm 3 \%$ v rozmezí $2 - 7 \text{ ppm}$ (cit. 23).

Elektrochemické stanovení dichloranu metodou DC a DP voltametrie bylo provedeno na borem dopované diamantové filmové elektrodě proti srovnávací argentchloridové elektrodě⁴¹. Byly nalezeny optimální podmínky pro stanovení dichloranu při pH 6,2 s mezí stanovitelnosti pro redukci metodou DC na hodnotu $1,87\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a s mezí stanovitelnosti pro redukci metodou DP na hodnotu $5\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (cit. 42).

Elektrochemické stanovení dichloranu a ostatních pesticidů (Desmedipham, Carbendazim, Aminocarb) bylo provedeno v říčních vodách za pomoci microarray grafitové elektrody metodou kapalinové chromatografie s amperometrickou a voltametrickou detekcí v rozsahu potenciálů $-0,2$ až $1,3$ V. Touto metodou byl dosažen detekční limit pro dichloran 430 pg ve $20 \text{ }\mu\text{l}$, což odpovídá 22 ppb (cit. 43).

2. Experimentální část

2.1 Reagencie

2.1.1 Stanovovaná látka

Pro studium elektrochemického chování dichloranu byl připraven zásobní roztok o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ rozpuštěním 0,0207 g dichloranu (96%, Sigma – Aldrich) ve 100,0 ml methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připraveny přesným ředěním tohoto zásobního roztoku látky Brittonovým-Robinsonovým pufrům (BR pufrům) nebo methanolem dle použití. Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách ve tmě při laboratorní teplotě.

2.1.2 Další použité reagencie

BR pufrů o příslušném pH byly připraveny smísením roztoku obsahujícího kyselinu boritou (p.a., Lachema Brno), kyselinu fosforečnou (85%, p.a., Lachema Brno) a kyselinu octovou (99,8%, p.a., Lach-Ner, Neratovice), každou o koncentraci $0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-3}$, s vodným roztokem hydroxidu sodného (p.a., Lach-Ner, Neratovice) o koncentraci $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-3}$.

Další použité chemikálie: methanol (p.a., Lach-Ner, Neratovice), deionizovaná voda (Milli-Q plus, systém, Millipore, USA), chlorid draselný (p.a., Lach-Ner, Neratovice), kyselina chloristá (68%, p.a., Lach-Ner), suspenze oxidu hlinitého (velikost částic $1,1 \mu\text{m}$)

2.2 Aparatura

2.2.1 Elektrochemické metody

Pro techniky CV a DPV byl používán Eco-Tribo polarograf s programem PolarPro verze 5.1 (Polaro Sensors, spol. s r. o., Praha) pracující v prostředí WinXP (Microsoft Corporation).

Měření bylo prováděno v tříelektrodovém systému, kdy pracovní elektrodou byl uhlíkový kompozitní prut (Pelikán, Česká republika).. Průměr aktivní plochy této elektrody byl 2 mm. Jako referentní elektroda byla zvolena argentchloridová elektroda s roztokem chloridu draselného o koncentraci $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (ETP CZ R 008-05 , EcoTrendPlus) Platinová drátková elektroda (ETP CZ PO16 EcoTrendPlus) byla použita jako elektroda pomocná.

2.2.2 Měření pH

Přesná hodnota pH byla měřena digitálním přístrojem Conductivity a pH-meter Jenway 3510 (Jenway, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou. Kalibrace pH metru byla prováděna za pomoci standardních vodných pufrů o hodnotě pH 4 a pH 10. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty.

2.3 Pracovní postupy

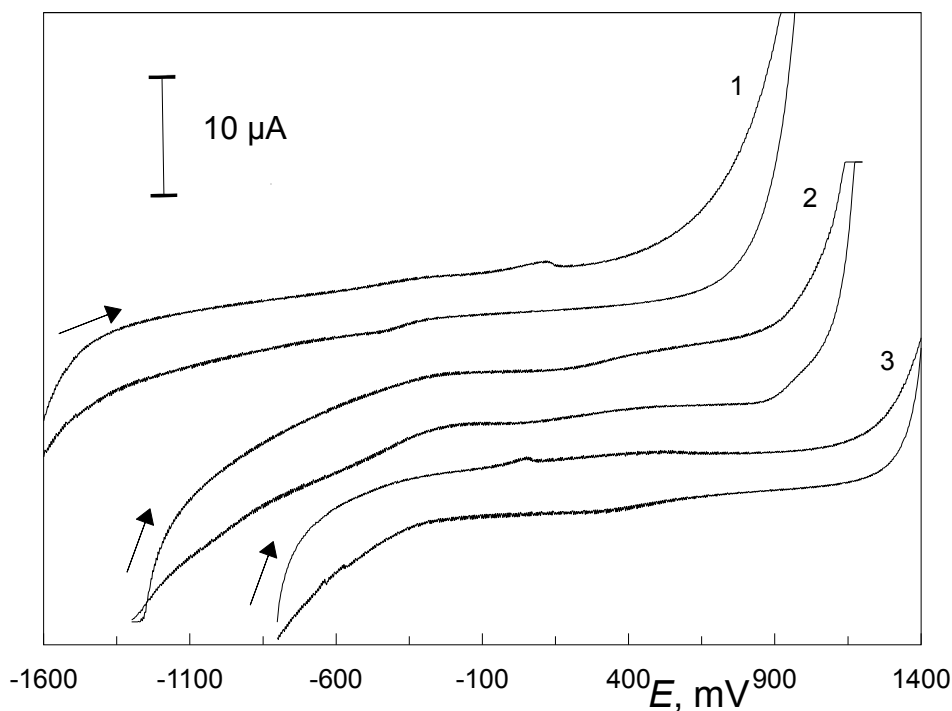
Při voltametrických měřeních na uhlíkové kompozitní elektrodě (CFRE) bylo postupováno následujícím způsobem: do odměrné baňky bylo automatickou pipetou přidáno 1 ml roztoku dichloranu v methanolu o příslušné koncentraci a tento roztok byl doplněn puftrem o příslušném pH do celkového objemu 10 ml. Tato směs byla následně přelita do polarografické nádoby. Kyslík byl odstraněn sedmiminutovým probubláváním roztoku dusíkem, čímž zároveň docházelo k promíchávání roztoku.. Poté byl proveden záznam voltametrických křivek. Před každým dalším měřením byl roztok znovu probulán dusíkem po dobu přibližně dvou minut. Před měřením byla CFRE, není-li uvedeno jinak, vyleštěna na brusném papíru (zrnitosti 1600) a poté opláchnuta deionizovanou vodou. Všechna měření byla provedena metodou diferenční pulsní voltametrií (DPV) (šířka pulsu 80 ms, amplituda pulsu v oxidační oblasti 50 mV, v redukční oblasti -50 mV a rychlost polarizace $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) a voltametrií s lineárně proměnným proudem (DCV) s rychlostí polarizace $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Veškerá měření byla prováděna za laboratorní teploty.

3. Voltametrické studie na CFRE

3.1 Vlastnosti CFRE

3.1.1 Šířka potenciálového okna

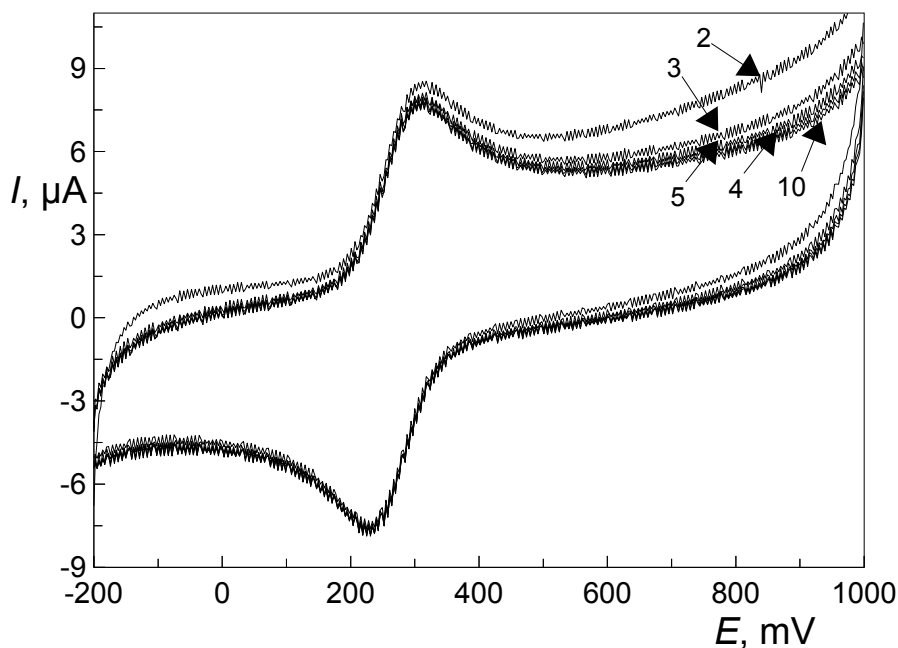
Prvním měřením provedeným na CFRE bylo zjištění šířky potenciálového okna v 0,1M roztocích NaOH, KCl a HClO₄ metodou CV. S rostoucí kyselostí ZE (viz obr. 4), se využitelný potenciálový rozsah zužuje a posouvá se směrem ke kladným hodnotám potenciálů. Šířka potenciálového okna na skelném uhlíku se pohybuje u HClO₄ přibližně okolo 1,8 V, u KCl okolo 2,4 V a NaOH okolo 2,1 V. Šířka potenciálového okna u CRFE z naměřených cyklických voltamogramů byla odečtena pro HClO₄ 1,6 V, KCl 1,7 V a NaOH 1,8 V, je tedy o něco nižší.



Obr. 2 Cyklické voltamogramy základních elektrolytů NaOH (1), KCl (2) a HClO₄ (3) o koncentraci 0,1 mol·l⁻¹ měřené na CFRE. Průběh cyklu je naznačen šipkou, se začátkem u záporných potenciálů.

3.1.2 Vliv velikosti elektrody na přesnost měření

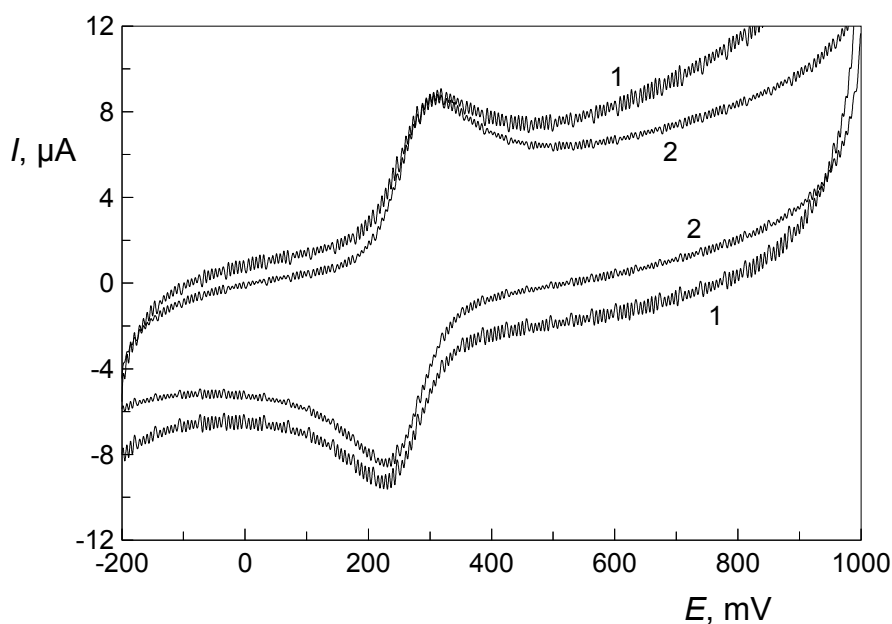
Předběžné pokusy s měřením na CFRE naznačily, že aktivní plocha elektrody se nemění s mírou ponoření elektrody do roztoku, tedy že elektrodová reakce probíhá pouze na řezné ploše kompozitního prutu. K potvrzení této domněnky byla měřena závislost proudu roztoku $K_4[Fe(CN)_6]$ o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ chloridu draselném, kdy jednotlivé hodnoty byly získány vysunutím elektrody o 2, 3, 4, 5 a 10 mm do měřeného roztoku (viz obr. 5). Naměřené hodnoty neprokázaly zásadní vliv ponořené elektrody na přesnost měření. Rozdíly výšky píků byly nepatrné a potvrdily tedy, že stěny kompozitního prutu nejsou elektrochemicky aktivní, což může být zapříčiněno nevodivým povlakem pryskyřice na povrchu elektrody.



Obr. 3 Cyklické voltamogramy $K_4[Fe(CN)_6]$ o konc. $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v chloridu draselném ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřené na elektrodě z uhlíkového kompozitního prutu.

3.1.3 Vliv povrchu elektrody na přesnost měření

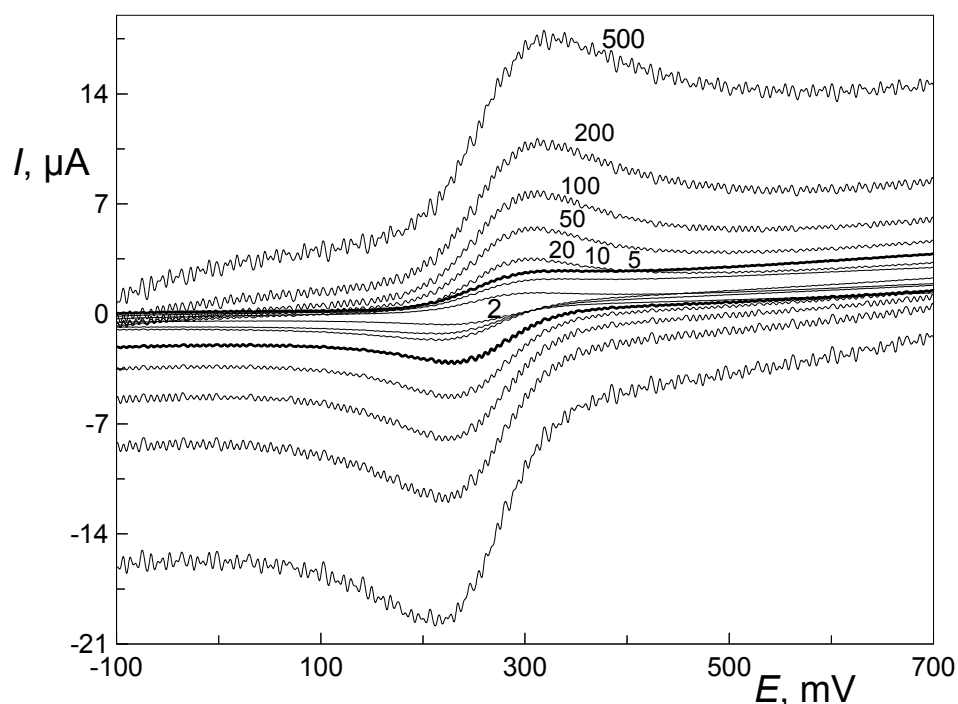
Před samotným stanovením dichloranu byla ověřena možnost použití uhlíkové kompozitní elektrody na modelovém redoxním systému $K_4[Fe(CN)_6]$ o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ metodou CV. Toto stanovení bylo zaměřeno na ověření, jak je broušení povrchu elektrody opakovatelné a jestli závisí kvalita signálu na způsobu broušení. Pro očištění povrchu elektrody bylo zvoleno mechanické obroušení elektrody, (vyleštění elektrody na brusném papíru zrnitosti 1600 nebo na podložce se suspenzí oxidu hlinitého); získané křivky jsou ukázány na obr. 5. Pro redoxní systém ferrokyanid/ferrikyanid měřený na CFRE vyleštěné na brusném papíru byla pro oxidaci vypočítána relativní směrodatná odchylka 3,9 % a pro redukci 1,2 %. Pro elektrodu vyleštěnou na oxidu hlinitém činí relativní směrodatná odchylka pro oxidaci 3,47 % a pro redukci 1,64 %. Veškerá následující měření byla prováděna na CFCR vyleštěné na brusném papíru.



Obr. 4 Cyklické voltamogramy $K_4[Fe(CN)_6]$ o konc. $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v chloridu draselném ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřené na elektrodě z uhlíkového kompozitního prutu vyleštěného na brusném papíru (1) a na podložce se suspenzí oxidu hlinitého (2).

3.1.4 Kvalita signálu elektrody

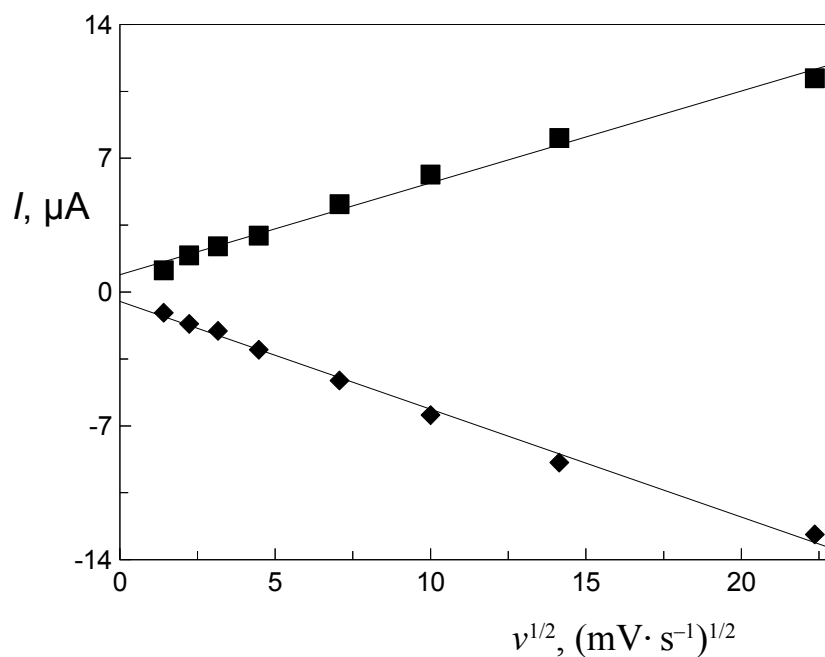
Metodou CV na CFRE byla sledována změna charakteru voltametrických křivek při změně rychlosti polarizace. Měření bylo prováděno v roztoku $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v chloridu draselném jako ZE o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Voltametrické křivky byly změřeny v rozmezí vkládaného napětí -200 až 1000 mV , rychlostí polarizace 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 a $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Získané křivky jsou graficky znázorněny na obr. 6.



Obr. 5 Cyklické voltamogramy měřené na elektrodě z uhlíkového kompozitního prutu v redoxním systému ferrokyanidu/ferrikyjanid o konc. $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v chloridu draselném ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) jako ZE. Rychlost časové změny potenciálu v $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ je uvedena u křivek.

Na obrázku 6 je vidět, jak s růstem rychlosti změny potenciálu elektrody přechází stacionární voltametrie (vlna) v nestacionární (pík). Při dalších měřeních metodou CV a DPV byla zvolena rychlost polarizace $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Velikosti proudů píků byly vyneseny proti druhé odmocnině z rychlosti a byla zjištěna téměř lineární závislost (viz obr. 7), což svědčí o tom, že je reakce kontrolována difuzí. Vzdálenost mezi jednotlivými píky pro rychlost polarizace $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ má hodnotu 81 mV, pro rychlost polarizace $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ má hodnotu 112 mV. S rostoucí hodnotou rychlosti polarizace roste vzdálenost mezi jednotlivými píky, z toho lze usoudit, že oxidace $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ neprobíhá zcela reverzibilně.



Obr. 6 Závislost proudů píků na odmocnině z rychlosti polarizace. Měřeno metodou CV na CFRE v roztoku ferrokyanidu draselného ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v chloridu draselném ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) jako ZE.

3.2 Vliv pH na voltametrické stanovení dichloranu

3.2.1 DC voltametrie dichloranu

V této kapitole jsou shrnuty poznatky pozorování vlivu pH na voltametrické chování dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sledované na CFRE technikou DC voltametrie. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufr – methanol (9:1) v rozmezí pH 3 až 12. Dichloran poskytoval vlny v oblasti záporných i kladných potenciálů. V oblasti kladných potenciálů látka vykazovala pouze jednu vlnu v rozmezích pH 3 až 12. V oblasti záporných potenciálů poskytoval dichloran jednu vlnu při pH 4, 6, 8 a ve zbylých oblastech záporných potenciálů pH v rozmezí pH 3 až 12 poskytoval dichloran dvě vlny. Vybrané zaznamenané voltametrické křivky jsou uvedeny na obr. 8 a 10.

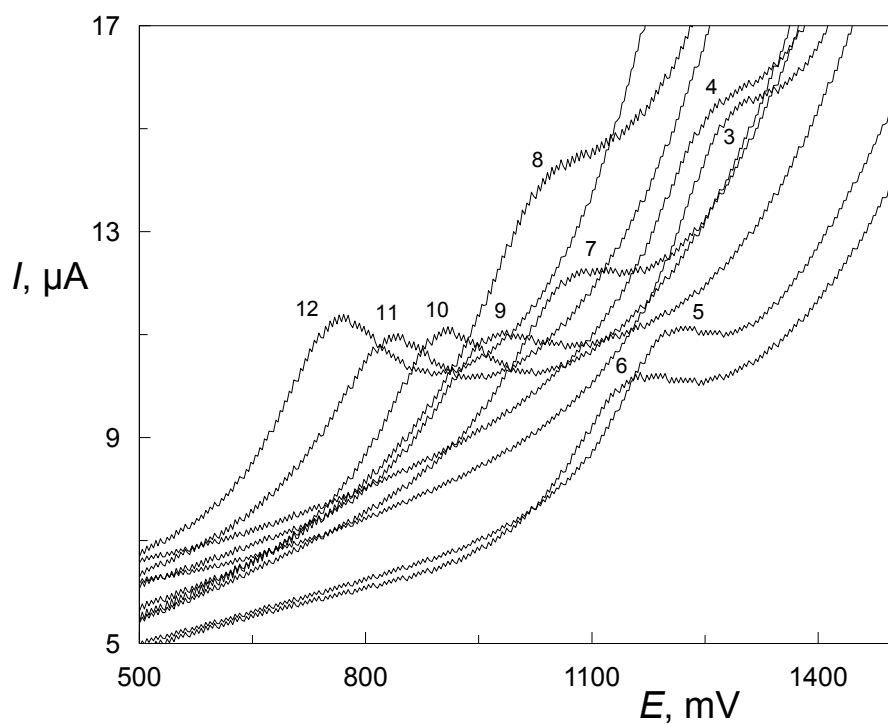
Na obr. 9 jsou zobrazeny závislosti potenciálu vlny E_v a výšky vlny I_v na pH při oxidaci dichloranu. Závislost polohy píku na pH lze vyjádřit rovnicí:

$$E_p (\text{mV}) = -63,9 \text{ pH} + 1542,5 \quad (\text{koeficient korelace } 1,0023)$$

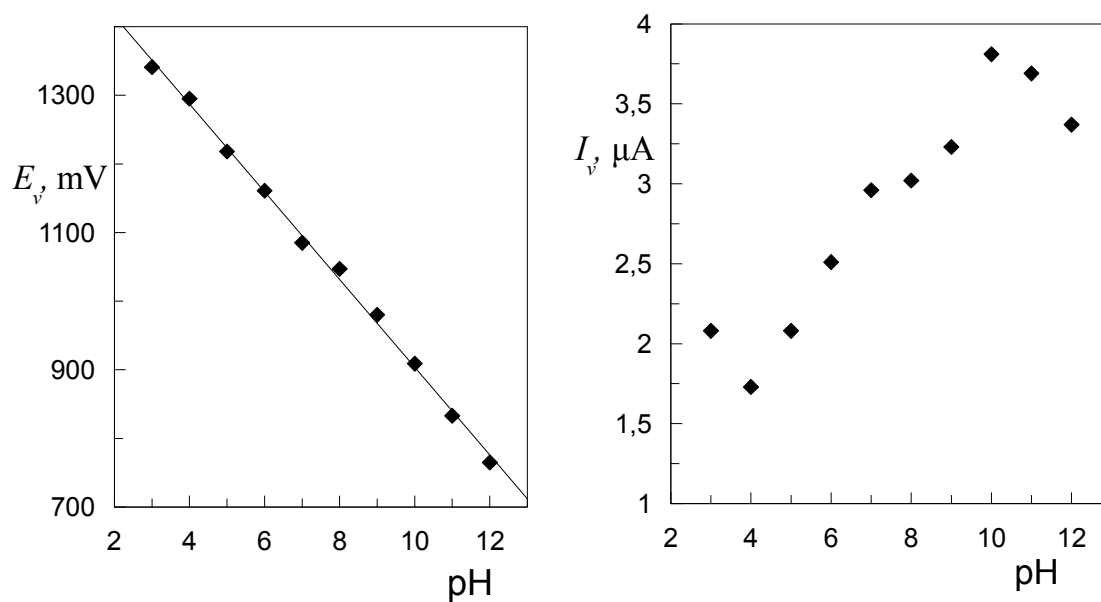
Rovnice byla vypočítána metodou lineární regrese v rozmezí pH 3 až 12, ve kterém se příslušný pík vyskytuje.

Obdobným způsobem byly zaznamenány voltametrické křivky pro redukci dichloranu a závislosti potenciálu vlny E_v a výšky vlny I_v na pH jsou zobrazeny na obr. 11.

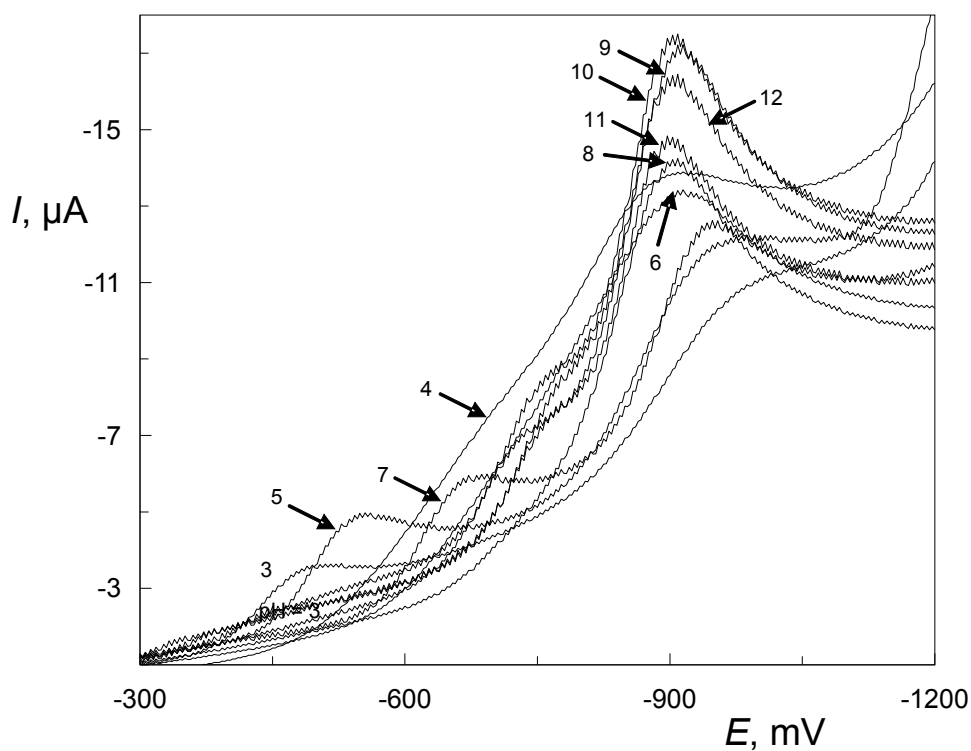
Jako optimální pH prostředí BR pufr – methanol (9:1) v anodické oblasti bylo zvoleno pH 10 a v katodické oblasti také pH 10 protože při těchto pH dichloran poskytuje vysoké signály a zároveň signály leží v dostatečné vzdálenosti od konce potenciálového okna.



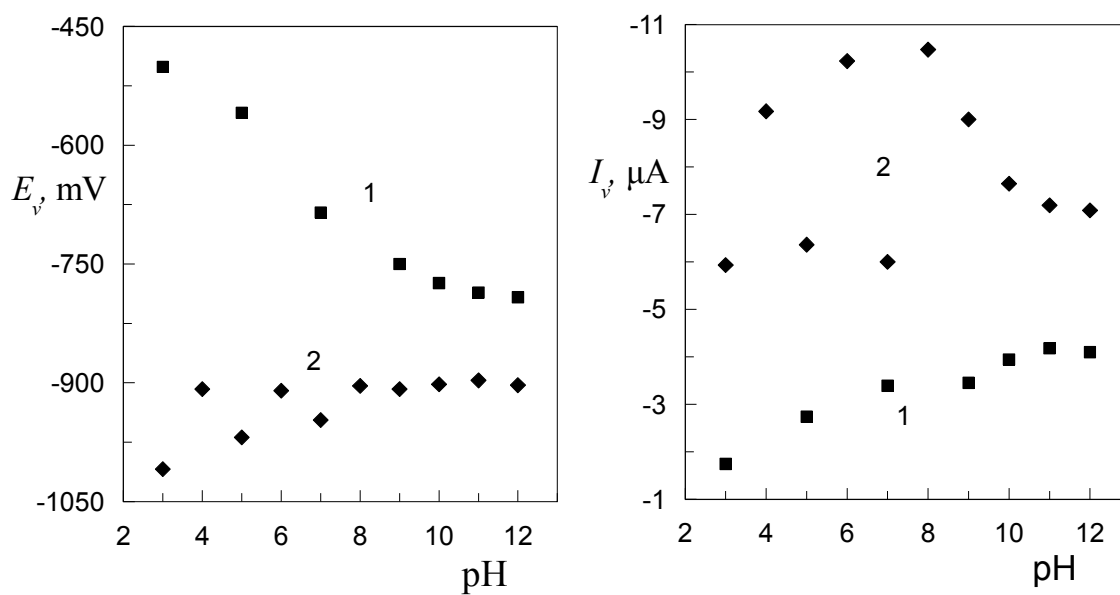
Obr. 7 Anodické DC voltamogramy dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřené na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 3 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



Obr. 8 Závislost potenciálu vlny E_v a výšky vlny I_v dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na pH roztoku v anodické oblasti. Měřeno metodou DCV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).



Obr. 9 Katodické DC voltamogramy dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřené na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 3 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



Obr. 10 Závislost potenciálu vlny E_v a výšky vlny I_v dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na pH roztoků katodické oblasti. Měřeno metodou DCV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1). Hodnoty jsou uvedeny pro 1. pík (1) a pro 2. pík (2).

3.2.2 DP voltametrie dichloranu

V této kapitole jsou shrnuty poznatky pozorování vlivu pH na voltametrické chování dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sledované na CFRE technikou DPV. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufr – methanol (9:1) v rozmezí jednotek pH 3 až 12. Dichloran poskytoval vlny v oblasti záporných i kladných potenciálů. V oblasti kladných i záporných potenciálů látka vykazovala pouze jednu vlnu. Vybrané zaznamenané voltametrické křivky jsou uvedeny na obr. 12 a 14.

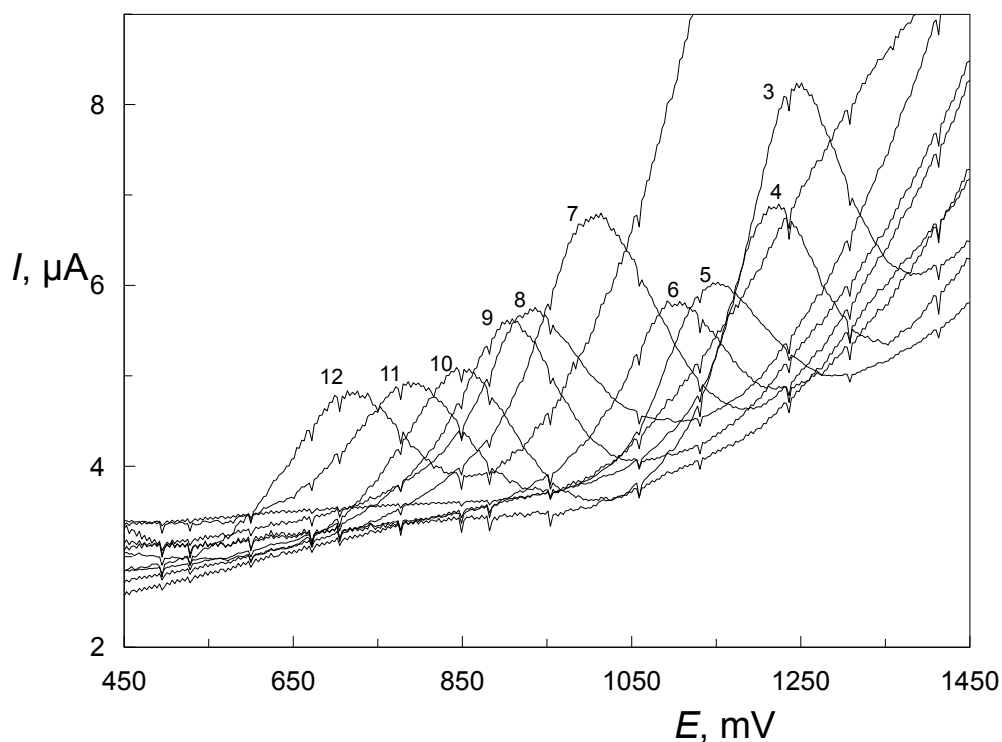
Závislosti potenciálu vlny E_v a výšky vlny I_v na pH pro oxidaci dichloranu jsou zobrazeny na obr. 12 a 13. Závislost polohy píku na pH lze vyjádřit rovnicí:

$$E_p (\text{mV}) = -59,7 \text{ pH} + 1441,6 \quad (\text{koeficient korelace } 0,9942)$$

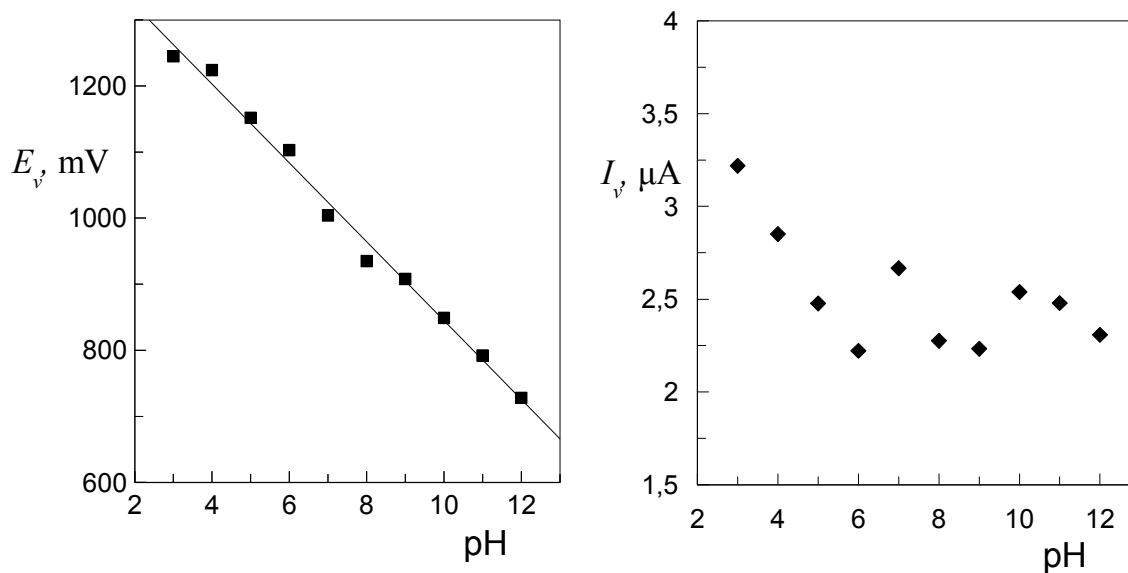
Rovnice byla vypočítána metodou lineární regrese v rozmezí pH 3 až 12, ve kterém se příslušný pík vyskytuje.

Závislosti výšky vlny I_v na pH pro redukci dichloranu jsou zobrazeny na obr. 15. Potenciály vln naměřených křivek pro pH 4 až 12 jsou v rozmezí $E_v - 900$ až -950 mV a pro pH 3 byl naměřen potenciál vlny $E_v - 673 \text{ mV}$.

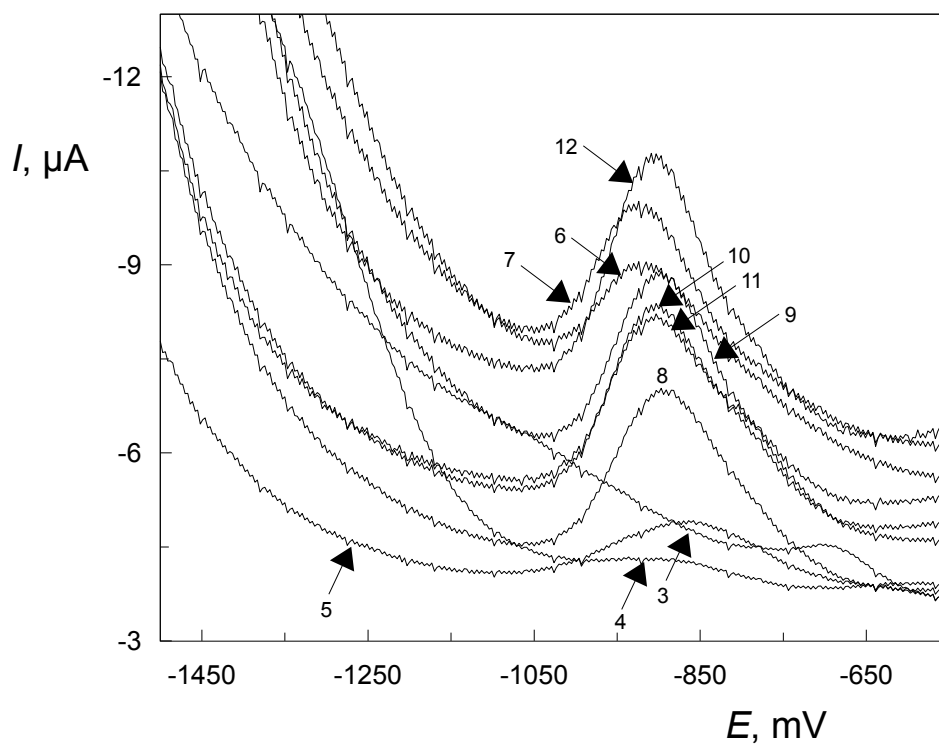
Jako optimální pH prostředí BR pufr – methanol (9:1) v anodické i katodické oblasti bylo obdobně jako u DCV zvoleno pH 10 protože při těchto pH dichloran poskytuje vysoké signály a zároveň signály leží v dostatečné vzdálenosti od konce potenciálového okna.



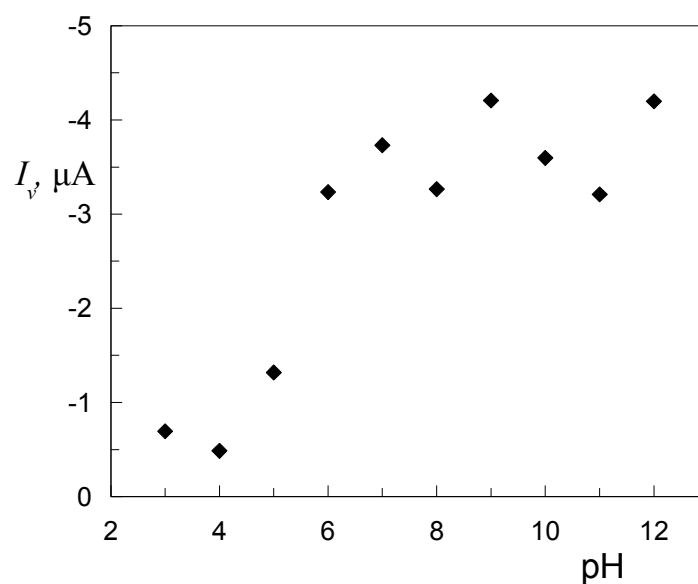
Obr. 11 Anodické voltamogramy dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 3 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



Obr. 12 Závislost potenciálu vlny E_v a výšky vlny I_v dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na pH roztoku v anodické oblasti. Měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).



Obr. 13 Katodické voltamogramy dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 3 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.

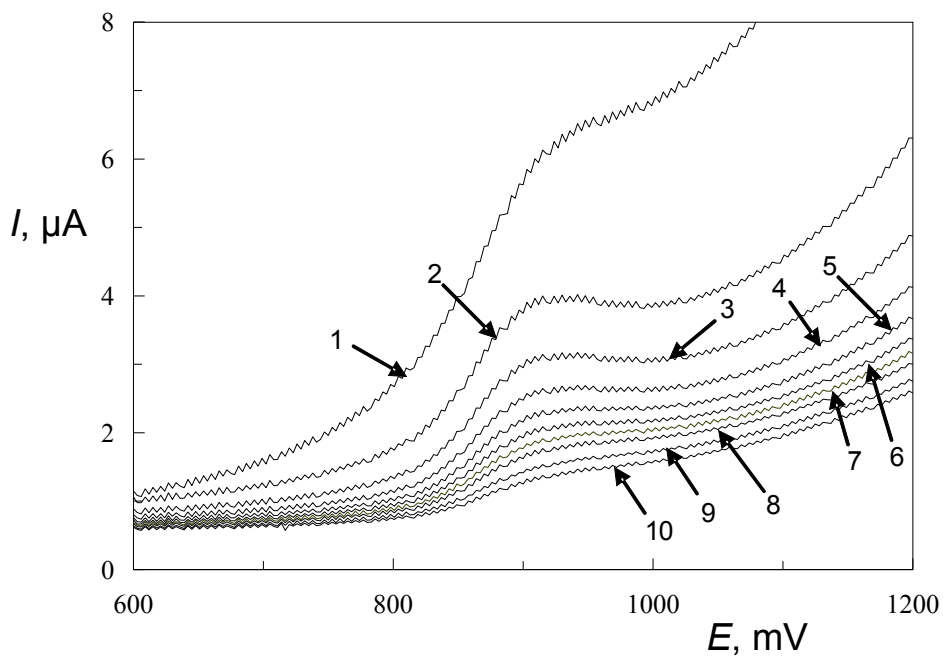


Obr. 14 Závislost výšky vlny I_v dichloranu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na pH roztoku v anodické oblasti. Měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).

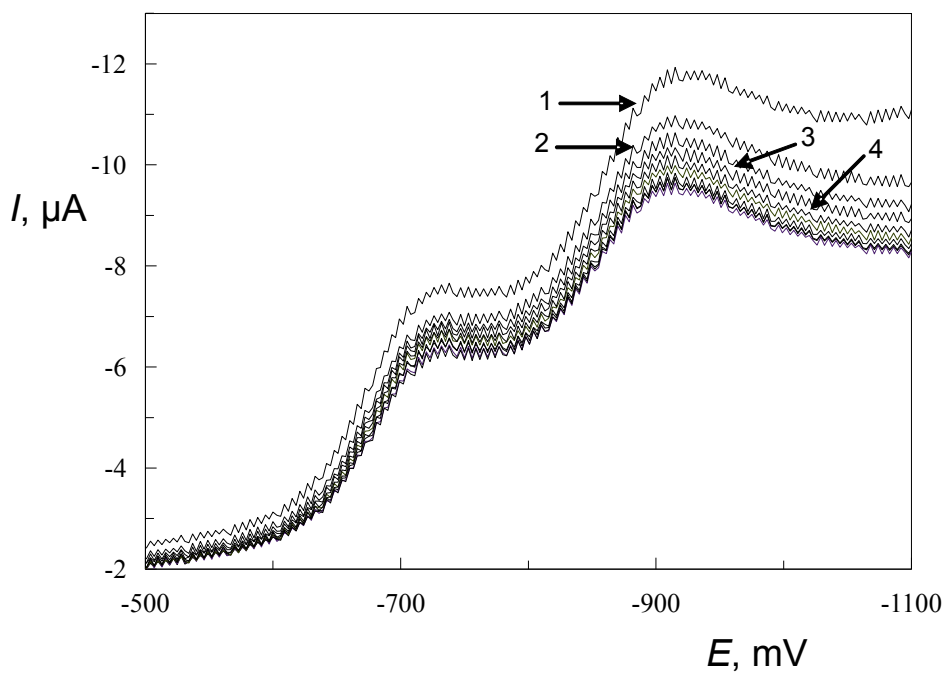
3.3 Opakovatelnost měření

Pro zjištění, jak se elektroda chová při opakovaném měření v roztoku dichloranu na neobnoveném povrchu bylo metodou DCV změřeno deset křivek při koncentraci dichloranu $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vyleštění elektrody bylo provedeno na brusném papíru pouze před prvním měřením. Mezi následujícími měřeními byl roztok promícháván 10 vteřin a CFRE nebyla vyleštěna. Výsledky opakovatelnosti pro oxidaci dichloranu na CFRE měřené jsou znázorněny na obr. 16. S rostoucím počtem měření na neupravené CFRE výška vlny klesá. Z této závislosti je zřejmé, že po určité době styku, především CFRE s elektrolytem nebo jeho rozpouštědlem, se může na povrchu elektrody vytvořit kompaktní vrstva sloučeniny, například polymer stanovované látky, který zabraňuje přístupu ostatním iontům elektrolytu k povrchu elektrody. V důsledku tohoto jevu se elektroda pasivuje daným elektrolytem a stanovovanou látkou.

Opakovatelnosti měření pro redukci dichloranu byly změřeny obdobným způsobem jak při oxidaci dichloranu. Výsledky jsou znázorněny na obr. 17. Pro koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vykazují první čtyři měření relativně rozeznatelný pokles výšky vlny. U následujících šesti měření se výška vlny již znatelně nemění.



Obr. 15 Opakovatelné voltamogramy oxidace dichloranu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ měřené metodou DCV na nevyleštěné CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH 10. Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.



Obr. 16 Opakovatelné voltamogramy redukce dichloranu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ měřené metodou DCV na nevyleštěné CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH 10. Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.

4. Závěr

V rámci této bakalářské práce byly provedeny studie, které měly za cíl prozkoumat elektrochemické vlastnosti elektrody z uhlíkového kompozitního prutu (CFRE). Elektrochemické vlastnosti elektrody z uhlíkového kompozitního prutu byly studovány na 2,6-dichloro-4-nitroanilinu. Všechna měření byla provedena metodou diferenční pulsní voltametrií (DPV) a voltametrií s lineárně proměnným proudem (DCV) s využitím uhlíkového kompozitního prutu vyleštěného na brusném papíru zrnitosti 1600 nebo na podložce se suspenzí oxidu hlinitého.

Při stanovení dichloranu pomocí DC a DP voltametrie na uhlíkové kompozitní elektrodě bylo zjištěno, že látka poskytuje v prostředí BR pufr – methanol (9:1) jednu, nebo dvě vlny či píky, jejichž poloha a výška závisí na pH. Z výsledků měření vyplývá, že nejvhodnější hodnota pH BR pufru pro elektrody z uhlíkového kompozitního prutu je pH 10.

5. Seznam literatury

1. Kvítek, E.: *Materiály pro elektrotechniku*. CERM, Olomouc 2007.
2. Šebková, S.: Voltametrické stanovení alizarinové chromové černi Pt s využitím kompozitních elektrod, *Chemické Listy* 100, 449–454 (2006).
3. Barek, J.; Opekar, F.; Štulík, K.: *Elektroanalytická chemie*. Karolinum, Praha 2005.
4. Šebkova, S., Ph.D. Thesis. University Pardubice, Pardubice 2004.
5. Barek, J.; Fischer, J.; Navratil, T.; Peckova, K.; Yosypchuk, B.; Zima, J.: Voltammetric Determination of Genotoxic Nitro Derivatives of Fluorene and 9-Fluorenone Using a Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode, *Electroanalysis* 22, 2032 – 2042 (2007).
6. Adams, R. N.; Justice, J. B.: *Voltametry in the Neurosciences*. The Humana Press, Clifton 1987.
7. Wang, J.: *Analytical electrochemistry*, Second edition. Wiley – VCH, New York 2000.
8. Prabakar, S. J. R.; Narayanan, S. S.: Analytical Applications of Composite Solid Electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**, 2107 (2006).
9. Salimi, A.; Pourbeyram, S.; Haddadzadeh, H. J.: A carbon nanotubes assisted strategy for insulin detection and insulin proteolysis, *Electroanalytical chemistry* **542**, 39 (2003).
10. Peckova, K.; Ph. D. Thesis Charles University, Prague 2001.
11. Navratil, T.; Kopanica, M.: Možnosti inovací v elektroanalytické chemii. *Chemické Listy* **96**, 111 (2002).
12. Navratil, T.; Senholdova, Z.; Shanmugam, K.; Barek, J.: Voltammetric Determination of Phenylglyoxylic Acid in Urine Using Graphite Composite Electrode. *Electroanalysis* 18, 201 (2006).
13. Navratil, T.; Barek, J.; Kopanica, M.: Anodic Stripping Voltammetry Using Graphite Composite Electrode. *Central European Journal of Chemistry*, 2007.
14. Luque, M.; Rios, A.; Valcarcel, M.: Analytical Applications of Composite Solid Electrodes. *Analytical Chemistry* **6**, 514 – 520 (2001).

15. Chang, M. L.; Chang, C. M.: Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Its Derivatives in Cosmetics Using Epoxy-carbon Composite Electrodes. *Journal of Food and Drug Analysis* **9**, 199 – 206 (2001).
16. Xu, X., Weber, S. G.: Carbon fiber/epoxy composite ring-disk electrode: Fabrication, characterization and application to electrochemical detection in capillary high performance liquid chromatography. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **630**, 75 – 80 (2009).
17. Rassaei, L.; Sillanpää, M.; Bonne, M. J.; Carbon Nanofiber–Polystyrene Composite Electrodes for Electroanalytical Processes. *Electroanalysis* **19**, 1461 – 1466 (2007).
18. Creasy, K. E.; Shaw, B. R.: Polishable Modified Carbon Fiber Composite Electrodes Containing Copolymers of Vinylferrocene or Vinylpyridine in a Cross-Linked Polystyrene Matrix. *Analytical Chemistry* **67**, 1460 – 1465 (1989).
19. Fletcher, S.; Horne, M. D.: Random assemblies of microelectrodes for electrochemical studies, *Electrochemistry Communications* **1**, 502 – 512 (1999).
20. Vnouček, M.: *Kompozitní materiály*, [cit. 2. 6. 2011].
http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/pdf
21. Kořínek, Z.: *Kompozity*. [2. 6. 2011].
<http://www.volny.cz/zkorinek/technologie.pdf>
22. Alsadek, J.; Ervin, M.; Halvorson, A.; Carter, J.; Kim, J.; Kiely, T.; Yourman, L.; Chandgoyal, T.; Jarboe, S.: Reregistration Eligibility Decision Dokument for DCNA (Dicloran), *Prevention, Pesticides And Toxic Substances (7508C)*, U.S. Environmental Protection Agency, 2006.
23. Vogel, J.; Deshusses, J.: Polagrafic determination of 2,6-dichloro-4-nitroaniline (dichloran) in fruits. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* **3**, 151 – 153 (1964).
24. Blasco, C.; Picó, Y.; Manes, J.; Font, G.: Determination of fungicide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **947**, 227 – 235 (2002).
25. Anthony, A. A.; Fong, F. K.; Smyth, Ch. P.: Microwave absorption and molecular structure in liquids. LVIII., The dielectric relaxations, Infrared spectra, and Intramolecular hydrogen bonding of 2,6-Dichloro-p-nitroaniline

- and four substituted phenols. *The Journal of Physical Chemistry A* **68**, 2035 – 2039 (1964).
26. Arndt, O.; Papenfuhs, T.: (Hoechst Aktiengesellschaft, DE): EP 161 650 (C07C87/60).
 27. *The Pesticide Manual* 11th ed., 1997, The British Crop Protection Council, Farnham, UK.
 28. *The Pesticide Manual* 9th ed., 1991, The British Crop Protection Council, Farnham, UK.
 29. King, A. D. Jr.; Hocking, A. D.; Pitt, J. I.: Dichloran-rose bengal medium for enumeration and isolation of molds from foods. *Applied and Environmental Microbiology* **37**, 959 – 964 (1979).
 30. Shitskova, A. P.; Demina, S. E.; Chkhvirkin, E. G.: Biological effect of Botran-75B. *Gig Sanit journal* **11**, 4–7 (1989).
 31. Properties, uses and manufacturing routes to industrial chemicals, Dicloran. [2. 6. 2011] www.chemidustry.ru
 32. Grudianov, A. I.; Ovchinnikova, V. V.; Serebriakova, L. E.: Relationship between solivary lipid peroxidation and the strategy of local gel treatment for periodontitis; *Stomatologia* **4**, 31 – 34 (2002).
 33. Ruiz-Gil, L.; Romeo-González, R.; Frenich, A. G.; Martinez, V. J. L.: Determination of pesticides in water samples by solid phase extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science* **31**, 151 – 161 (2008).
 34. Leandro, C. C.; Bishop, D. A.; Fussell, R. J.; Smith, F. D.; Keely, B. J.: Semiautomated determination of pesticides in water using solid phase extraction disks and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**, 645 – 649 (2006).
 35. Fernandez-Alba, A. R.; Aguera, A.; Contreras, M.; Penuela, G.; Ferrer, I.; Barceló, D.: Comparison of various Sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. *Journal of Chromatography A* **823**, 35 – 47 (1998).
 36. Kadota, M.; Imanaka, M.; Ikegawa, K.; Kumashiro, K.; Mori, T.; Suzuki, S.; Nakazawa, H.: Determination of nitrophenol pesticides in mineral water and tap water by HPLC with ultraviolet and amperometric detection. *Shohuhin Eiseigaku Zasshi* **1**, 48 – 53 (1996). CA 15-6426.

37. Lambropoulou, D. A.; Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.: Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 143 – 156 (2000).
38. Pablos, E. M. C.; Frenich, A. G.; Martínéz, V. J. L.; Parrilla P.: Comparative study us ECD, NPD, and MS/MS chromatographic techniques in determination of pesticides in wetland waters. *Analytical Letters*, 597 – 614 (2001).
39. Vantulder, P. J. M.; Howard, C. C.; Riggan, R. M.: High performance liquid chromatographic determination of aromatic amines in body fluids and commercial dyes. *ACS Symposium Series* 149, 413 – 427 (1981).
40. Groves K.; Suk Chough K.: Determination of small quantities of 2,6-dichloro-4-nitroaniline (dichloran). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **6**, 668 – 669 (1966).
41. Groves, K.: Determination of 2,6-Dichloro-4-nitroaniline. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 15 (3), 547 – 548 (1967).
42. Jílková L.: *Bakalářská práce*, PřF UK, Praha 2008.
43. Anderson, J. L.; Whiten, K.K.; Brewster, J.D.; Ou, T. Y.; Nonidez, W. K.; Microarray Electrochemical Flow Detectors at High Applied Potentials and Liquid Chromatography with Electrochemical Detection of Carbamate Pesticides in River Water. *Analytical Chemistry* 57, 1366 – 1373 (**1985**).